

# PERMANENT MAGNET SUPERIOR IN RESISTANCE TO OXIDATION

Publication number: JP60063901

Publication date: 1985-04-12

Inventor: SAKURAI HIDEYA; SAGAWA MASATO; HAYAKAWA  
TETSU HARU

Applicant: SUMITOMO SPEC METALS

Classification:

- international: C22C38/00; H01F1/053; H01F1/057; H01F7/02;  
C22C38/00; H01F1/032; H01F7/02; (IPC1-7):  
C22C38/00; H01F1/04

- european: H01F1/057B8C

Application number: JP19830171907 19830917

Priority number(s): JP19830171907 19830917

Report a data error here

## Abstract of JP60063901

**PURPOSE:** To obtain a superior magnet having extremely high energy products, high residual flux density, high coercive force, and high resistance to oxidation at a low cost by preliminarily using light rare earth elements full of resources with Nd and Pr as leading elements for R and using Fe, B, and R as main components. **CONSTITUTION:** It is assumed that at least one kind among rare earth elements including Y is in the range 8-30atom%, B 2-28atom%, and Fe 42-90atom%. The fact that the main phase of a crystal is tetragonal one is essential to make sintered permanent magnet having superior magnetic characteristics. It is shown that the maximum energy products (BH)<sub>max</sub> is not less than 10MGOe in the most desirable composing range. The maximum value amounts up to 25MGOe or more. For example, ingot fine powder is inserted into a mold and oriented in a magnetic field, and the obtained molded body is sintered and then cooled, and moreover, it is given age-treating, thereby to obtain the permanent magnet.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-63901

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月12日

H 01 F 1/04  
C 22 C 38/007354-5E  
7147-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 耐酸化性のすぐれた永久磁石

⑯ 特 願 昭58-171907

⑰ 出 願 昭58(1983)9月17日

⑱ 発 明 者 桜 井 秀 也 大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内  
⑱ 発 明 者 佐 川 真 人 大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内  
⑱ 発 明 者 早 川 徹 治 大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内  
⑲ 出 願 人 住友特殊金属株式会社 大阪市東区北浜5丁目22番地  
⑳ 代 理 人 弁理士 押田 良久

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

耐酸化性のすぐれた永久磁石

## 2. 特許請求の範囲

1 R (但しRはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種) 8原子%~30原子%、B 2原子%~28原子%、Fe 42原子%~90原子%を主成分とし主相が正方晶相からなる永久磁石体表面に耐酸化性樹脂層を有することを特徴する永久磁石。

## 3. 発明の詳細な説明

この発明は、R (RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種)、B、Feを主成分とする永久磁石に係り、永久磁石の耐酸化性を改善した希土類・ボロン・鉄系永久磁石に関する。

永久磁石材料は、一般家庭の各種電気製品から、大型コンピュータの周辺端末機器まで、幅広い分野で使用される極めて重要な電気・電子材料の一つである。近年の電気・電子機器の小形化、高効率化の要求にともない、永久磁石材料は益々高性能化が求められるようになった。

現在の代表的な永久磁石材料は、アルニコ、ハードフェライトおよび希土類コバルト磁石である。近年のコバルトの原料事情の不安定化に伴ない、コバルトを20~30wt%含むアルニコ磁石の需要は減り、鉄の酸化物を主成分とする安価なハードフェライトが磁石材料の主流を占めるようになった。一方、希土類コバルト磁石はコバルトを50~60wt%も含むうえ、希土類磁石中にあまり含まれていないSmを使用するため大変高価であるが、他の磁石に比べて、磁気特性が格段に高いため、主として小型で付加価値の高い磁気回路に多用されるようになった。

そこで、本発明者は先に、高価なSmやCoを含有しない新しい高性能永久磁石としてFe-B-R系 (RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種) 永久磁石を提案した (特願昭57-145072号)。この永久磁石は、RとしてNdやPrを中心とする資源的に豊富な軽希土類を用い、Feを主成分として25MG0e以上の極めて高いエネルギー積を示すすぐ

れた永久磁石である。

しかしながら、上記のすぐれた磁気特性を有するFe-B-R系磁気異方性焼結体からなる永久磁石は主成分として、空气中で酸化し次第に安定な酸化物を生成し易い希土類元素及び鉄を含有するため、磁気回路に組込んだ場合に、磁石表面に生成する酸化物により、磁気回路の出力低下及び磁気回路間のばらつきを惹起し、また、表面酸化物の脱落による周辺機器への汚染の問題があった。

この発明は、希土類・ボロン・鉄を主成分とする新規な永久磁石の耐酸化性を改善した希土類・ボロン・鉄を主成分とする永久磁石を目的としている。

すなわち、この発明は、R（但しRはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種）8原子%～30原子%、B 2原子%～28原子%、Fe 42原子%～90原子%を主成分とし主相が正方晶相からなる永久磁石体表面に耐酸化性樹脂層を有することを特徴する永久磁石である。

この発明は、本系永久磁石表面に生成する酸化

物を抑制するため、該表面に強固かつ安定な耐酸化性樹脂層を形成するものである。

この発明における耐酸化性樹脂層には、エポキシ樹脂、熱硬化型アクリル樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂等の塗料用合成樹脂あるいはこれら樹脂の複合樹脂であればよく、さらに、防錆、塗膜補強改善の目的で、上記の樹脂中に、酸化亜鉛、クロム酸亜鉛、鉛丹などの防錆用顔料を含有していてもよく、あるいはベンゾトリアゾールを含有するものでもよい。

この発明において、樹脂中に含有される上記の顔料は、樹脂量に対して、80%以下でよく、またベンゾトリアゾール量は樹脂量に対して、1%以下の含有でよい。

また、この発明において、永久磁石体表面に耐酸化性樹脂層の被膜方法としては、スプレー法、浸漬法等により塗布したのち、焼き付けるものであるが、この樹脂層は5 $\mu$ m以上あればよく、25 $\mu$ mを越えると製品の寸法精度を得ることが困難となるため、25 $\mu$ m以下の厚みとする必要がある。

したがって、この発明の永久磁石は、RとしてNdやPrを中心とする資源的に豊富な軽希土類を主に用い、Fe、B、R、を主成分とすることにより、25MG0e以上の極めて高いエネルギー積並びに、高残留磁束密度、高保持力を有し、かつ高い耐酸化性を有する、すぐれた永久磁石を安価に得ることができる。

また、この発明の永久磁石用合金は、粒径が1～100 $\mu$ mの範囲にある正方晶系の結晶構造を有する化合物を主相とするもので、体積比で1%～50%の非磁性相（酸化物相を除く）を含むことを特徴とする。

以下に、この発明による永久磁石の組成限定理由を説明する。

この発明の永久磁石に用いる希土類元素Rは、イットリウム（Y）を包含し軽希土類及び重希土類を包含する希土類元素であり、これらのうち少なくとも1種、好ましくはNd、Pr等の軽希土類を主体として、あるいはNd、Pr等との混合物を用いる。すなわち、Rとしては、

ネオジム（Nd）、プラセオジム（Pr）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ユウロビウム（Eu）、サマリウム（Sm）、カドリニウム（Gd）、ツリウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）、ルテチウム（Lu）、イットリウム（Y）が包含される。

又、通例Rのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物（ミッシュメタル、ジジム等）を入手上の便宜等の理由により用いることができ、Sm、Y、La、Ce、Gd等は他のR、特にNd、Pr等との混合物として用いることができる。

なお、このRは純希土類元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物を含有するものでも差支えない。

R（Yを含む希土類元素のうち少なくとも1種）は、新規な上記系永久磁石における、必須元素であって、8原子%未満では、結晶構造が $\alpha$ -鉄と

同一構造の立方晶組織となるため、高磁気特性、特に高保磁力が得られず、30原子%を越えると、Rリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度( $B_r$ )が低下して、すぐれた特性の永久磁石が得られない。よって、希土類元素は、8原子%~30原子%の範囲とする。

Bは、新規な上記系永久磁石における、必須元素であって、2原子%未満では、菱面体組織となり、高い保磁力( $iH_c$ )は得られず、28原子%を越えると、Bリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度( $B_r$ )が低下するため、すぐれた永久磁石が得られない。よって、Bは、2原子%~28原子%の範囲とする。

Feは、新規な上記系永久磁石において、必須元素であり、42原子%未満では残留磁束密度( $B_r$ )が低下し、90原子%を越えると、高い保磁力が得られないので、Feは42原子%~90原子%の含有とする。

また、この発明による永久磁石用合金において、Feの一部をCoで置換することは、得られる磁石の

磁気特性を損うことなく、温度特性を改善することができるが、Co置換量がFeの50%を越えると、逆に磁気特性が劣化するため、好ましくない。

また、この発明による永久磁石は、R、B、Feの他、工業的生産上不可避的不純物の存在を許容できるが、Bの一部を4.0原子%以下のC、3.5原子%以下のP、2.5原子%以下のS、3.5%以下のCuのうち少なくとも1種、合計量で4.0原子%以下で置換することにより、永久磁石の製造性改善、低価格化が可能である。

また、下記添加元素のうち少なくとも1種は、R-B-Fe系永久磁石に対してその保磁力等を改善あるいは製造性の改善、低価格化に効果があるため添加する。しかし、保磁力改善のための添加に伴ない残留磁束密度( $B_r$ )の低下を招来するので、従来のハードフェライト磁石の残留磁束密度と同等以上となる範囲での添加が望ましい。

9.5原子%以下のAl、4.5原子%以下のTi、9.5原子%以下のV、8.5原子%以下のCr、8.0原子%以下のMn、5原子%以下のBi、

12.5原子%以下のNb、10.5原子%以下のTa、9.5原子%以下のMo、9.5原子%以下のW、2.5原子%以下のSb、7原子%以下のGe、35原子%以下のSn、5.5原子%以下のZr、5.5原子%以下のHfのうち少なくとも1種を添加含有、但し、2種以上含有する場合は、その最大含有量は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子百分比%以下の含有させることにより、永久磁石の高保磁力化が可能になる。

結晶相は主相が正方晶であることが、微細で均一な合金粉末より、すぐれた磁気特性を有する焼結永久磁石を作製するのに不可欠である。

また、この発明の永久磁石は、磁場中プレス成型することにより磁氣的異方性磁石が得られ、また、無磁界中でプレス成型することにより、磁氣的等方性磁石を得ることができる。

この発明による永久磁石は、保磁力 $iH_c \geq 1$  K Oe、残留磁束密度 $B_r > 4$  K G、を示し、最大エネルギー積( $BH$ ) $_{max}$ はハードフェライトと同等以上となり、最も好ましい組成範囲では、

( $BH$ ) $_{max} \geq 10$  M G Oeを示し、最大値は25 M G Oe以上に達する。

また、この発明永久磁石用合金のRの主成分がその50%以上を軽希土類金属が占める場合で、R 12原子%~20原子%、B 4原子%~24原子%、Fe 65原子%~82原子%、を主成分とするとき、焼結磁石の場合最もすぐれた磁気特性を示し、特に軽希土類金属がNdの場合には、( $BH$ ) $_{max}$ はその最大値が33 M G Oe以上に達する。

以下に、この発明による実施例を示しその効果を明らかにする。

#### 実施例1

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、B 19.4%を含有し残部はFe及びAl、Si、C等の不純物からなるフェロボロン合金、純度99.7%以上のNdを使用し、これらを高周波溶解し、その後水冷銅銑型に鋳造した。

その後インゴットを、スタンプミルにより35メッシュスルーまでに粗粉碎し、次にボールミルにより3時間粉碎し、粒度3~10 $\mu$ mの微粉末を得た。

この微粉末を金型に挿入し、10K Oeの磁界中で配向し、1.5 t/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。

得られた成形体を、1100℃、1時間、Ar中、の条件で焼結し、その後放冷し、さらにAr中で600℃、2時間の時効処理を施して、この発明による永久磁石を作製した。

このときの成分組成は、15.5Nd-7.5B-77Feであった。

得られた永久磁石から15mm×10mm×6mm寸法に試験片を切り出し、試験片を第1表に示す樹脂並びに塗膜条件で処理した。ついで各試料の磁気特性、耐酸化性、接着強度及び寸法精度を測定した。その結果を第2表に示す。

なお、耐酸化性試験は、上記試験片を60℃の温度、90%の湿度の雰囲気中に3日間放置した場合の、試験片の酸化増量をもって評価した。

また、接着強度試験は、塗膜処理後の上記試験片を、保持板にアラルダイトAW-106(商品名)なる接着剤で接着した後、試験片にアムスラー試験機により剪断力を加えて、単位面積当りの接着

強度を測定した。また、寸法精度は、処理後の試験片の寸法を測定し、その(最大値)-(最小値)÷Rを以て表す。

また、比較のため、本発明の実施例と同一成分の試験片に塗膜処理することなく、酸化試験として上記と同一の60℃、湿度90%の雰囲気中に、1日間、2日間、3日間放置した場合の各試料の酸化増量及び酸化膜厚みで評価し、第3表に示す。

第2表、第3表より明らかなように、無塗膜処理試料は短期間の酸化試験で、磁石合金の表面に酸化被膜が生成し、時間の経過とともに酸化は内部に進行して磁気特性が劣化し、また、磁気回路に組込まれた磁石の酸化に伴う酸化被膜の増大は、磁気回路の空隙を益々狭くし、最終的には前記空隙部は0となり、磁気回路の出力低下、さらには作動困難を来たすが、この発明による永久磁石は、耐酸化性にすぐれており、磁気回路等に組込んだ場合に出力特性の安定化及び信頼性の向上にきわめて有効なことが分かる。

第1表

| 試料No. | 樹脂   | 溶剤添加量% | 添加剤              | スプレ一回数 | 焼付条件     | 膜厚み<br>μm |
|-------|------|--------|------------------|--------|----------|-----------|
| 1-1   | アクリル | 30     | —                | 1      | 150℃×20分 | 5         |
| 1-2   | アクリル | 30     | —                | 2      | 150℃×20分 | 11        |
| 1-3   | アクリル | 30     | —                | 4      | 150℃×20分 | 20        |
| 1-4   | アクリル | 30     | —                | 6      | 150℃×20分 | 28        |
| 2-1   | エポキシ | 30     | —                | 1      | 80℃×30分  | 6         |
| 2-2   | エポキシ | 30     | —                | 2      | 80℃×30分  | 10        |
| 2-3   | エポキシ | 30     | —                | 4      | 80℃×30分  | 19        |
| 2-4   | エポキシ | 30     | —                | 6      | 80℃×30分  | 29        |
| 3-1   | アクリル | 30     | ベンゾトリア<br>ゾール 1% | 1      | 150℃×20分 | 5         |
| 3-2   | アクリル | 30     | ベンゾトリア<br>ゾール 1% | 2      | 150℃×20分 | 11        |
| 3-3   | アクリル | 30     | ベンゾトリア<br>ゾール 1% | 4      | 150℃×20分 | 18        |
| 3-4   | アクリル | 30     | ベンゾトリア<br>ゾール 1% | 6      | 150℃×20分 | 27        |
| 4-1   | エポキシ | 30     | 酸化亜鉛50%          | 1      | 80℃×30分  | 6         |
| 4-2   | エポキシ | 30     | 酸化亜鉛50%          | 2      | 80℃×30分  | 12        |
| 4-3   | エポキシ | 30     | 酸化亜鉛50%          | 4      | 80℃×30分  | 18        |
| 4-4   | エポキシ | 30     | 酸化亜鉛50%          | 6      | 80℃×30分  | 28        |

以下余白

第2表

| 試料<br>No. | 磁気特性     |             |                  | 酸化増量<br>mg/cm <sup>2</sup> | 酸化膜厚<br>μm | 接着強度<br>kg/cm <sup>2</sup> | 寸法精度<br>R μm |
|-----------|----------|-------------|------------------|----------------------------|------------|----------------------------|--------------|
|           | Br<br>KG | i Hc<br>KOe | (BH) max<br>MG0e |                            |            |                            |              |
| 1-1       | 12.5     | 12.2        | 35.4             | < 0.1                      | < 1        | 30                         | 1            |
| 1-2       | 12.4     | 12.1        | 35.3             | 0                          | 0          | 32                         | 2            |
| 1-3       | 12.4     | 12.0        | 35.3             | 0                          | 0          | 35                         | 3            |
| 1-4       | 12.5     | 12.1        | 35.4             | 0                          | 0          | 33                         | 5            |
| 2-1       | 12.4     | 12.0        | 35.2             | < 0.1                      | < 1        | 45                         | 1            |
| 2-2       | 12.3     | 12.1        | 35.1             | 0                          | 0          | 49                         | 2            |
| 2-3       | 12.4     | 12.1        | 35.2             | 0                          | 0          | 47                         | 3            |
| 2-4       | 12.5     | 12.0        | 35.2             | 0                          | 0          | 48                         | 4            |
| 3-1       | 12.5     | 12.3        | 35.2             | 0                          | 0          | 32                         | 1            |
| 3-2       | 12.4     | 12.1        | 35.3             | 0                          | 0          | 33                         | 2            |
| 3-3       | 12.4     | 12.2        | 35.4             | 0                          | 0          | 33                         | 3            |
| 3-4       | 12.4     | 12.1        | 35.3             | 0                          | 0          | 39                         | 5            |
| 4-1       | 12.3     | 12.2        | 35.3             | 0                          | 0          | 48                         | 1            |
| 4-2       | 12.4     | 12.1        | 35.2             | 0                          | 0          | 50                         | 2            |
| 4-3       | 12.5     | 12.1        | 35.1             | 0                          | 0          | 51                         | 3            |
| 4-4       | 12.3     | 12.2        | 35.3             | 0                          | 0          | 46                         | 4            |
| 無<br>処理   | 12.5     | 12.3        | 35.4             | —                          | —          | —                          | —            |

以下余白

第3表

|    | 酸化試験条件 | 酸化増量<br>mg/g | 酸化膜厚<br>$\mu\text{m}$ |
|----|--------|--------------|-----------------------|
| 比較 | 1日間放置  | 1.6          | 7                     |
|    | 2日間放置  | 2.6          | 11                    |
|    | 3日間放置  | 3.6          | 14                    |

以下余白